

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000226206 A**

(43) Date of publication of application: **15.08.00**

(51) Int. Cl.

C01B 31/04
H01M 4/02

(21) Application number: **11027796**

(22) Date of filing: **04.02.99**

(71) Applicant: **KANSAI COKE & CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **ETO KENICHI**
SAITO TAKASHI

(54) **GRAPHITE PARTICLE COMPOSITION AND
PRODUCTION OF COATED BODY USING THE
SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a graphite particle composition capable of remarkably improving spreadability to an object in spite of using a particle prepared by spherizing a scaly natural graphite, and to provide a method for producing a coated body by using the graphite particle composition.

SOLUTION: This graphite particle composition comprises

a spherized particle (A) having ≥ 0.85 sphericity obtained by modifying a scaly natural graphite particle so as to bring the particle close to a sphere and a nonspherical or low spherical particle (B) having < 0.86 sphericity of scaly natural graphite particle and is useful especially as an electrode material for a secondary battery. The composition is made into a state of a slurry composed of the spherized particle (A), the nonspherical or low-spherical particle (B), a binder (C), and a medium (D) and applied to an object.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-226206

(P2000-226206A)

(43) 公開日 平成12年8月15日 (2000. 8. 15)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターミナル (参考)

C 0 1 B 31/04

1 0 1

C 0 1 B 31/04

1 0 1 B 4 G 0 4 6

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

D 5 H 0 1 4

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平11-27796

(22) 出願日

平成11年2月4日 (1999. 2. 4)

(71) 出願人 000156961

関西熱化学株式会社

兵庫県尼崎市大浜町2丁目23番地

(72) 発明者 衛藤 健一

兵庫県尼崎市大浜町1丁目1番地 株式会
社ケイエヌラボアナリシス尼崎事業所内

(72) 発明者 斎藤 俊

兵庫県尼崎市大浜町1丁目1番地 関西熱
化学株式会社研究開発センター内

(74) 代理人 100087882

弁理士 大石 征郎

Fターム (参考) 4G046 EA05 EB13 EC02 EC06

5H014 AA02 BB06 BB08 CC01 EE01

EE08 HH00 HH01

(54) 【発明の名称】 黒鉛粒子組成物およびそれを用いた塗布体の製造法

(57) 【要約】

【課題】 鱗片状天然黒鉛を球形化した粒子を用いるにもかかわらず、対象物に対する塗布性を顕著に改良することができる黒鉛粒子組成物を提供すること、およびその黒鉛粒子組成物を用いて塗布体を製造する方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 鱗片状天然黒鉛粒子を球形に近づくように改質した円形度が0.86以上の球形化粒子(A)と、鱗片状天然黒鉛粒子の円形度が0.86未満である非ないし低球形化粒子(B)とからなる黒鉛粒子組成物であり、特に二次電池の電極材料として有用である。この組成物は、球形化粒子(A)、非ないし低球形化粒子(B)、バインダー(C)および媒体(D)よりなるスラリーの状態とし、対象物に塗布する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】鱗片状天然黒鉛粒子を球形に近づくように改質した円形度が0.86以上の球形化粒子(A)と、鱗片状天然黒鉛粒子の円形度が0.86未満である非ないし低球形化粒子(B)とからなる黒鉛粒子組成物。

【請求項2】球形化粒子(A)と非ないし低球形化粒子(B)との配合割合が、重量比で、99.9:0.1～55:45である請求項1記載の黒鉛粒子組成物。

【請求項3】球形化粒子(A)が、(1)円形度が0.86以上であること、(2)破断面の顕微鏡観察では、黒鉛切片が種々の方向に向かうキャベツ状の外観を有していること、および、(3)配向のランダム性の指標となるX線回折法による002面(黒鉛層と水平な面)と110面(黒鉛層に垂直な面)のピーク強度比 $I_{h_{110}}/I_{h_{002}}$ が0.0050以上であること、の要件を全て満たしているものである請求項1記載の黒鉛粒子組成物。

【請求項4】組成物が、球形化粒子(A)、非ないし低球形化粒子(B)、バインダー(C)および媒体(D)よりなるスラリーの状態にある請求項1記載の黒鉛粒子組成物。

【請求項5】二次電池の電極材料である請求項1記載の黒鉛粒子組成物。

【請求項6】請求項1～4のいずれかに記載の黒鉛粒子組成物をスラリー状態で対象物(O)に塗布することを特徴とする塗布体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、原料として鱗片状天然黒鉛粒子を用いた塗布性の良好な黒鉛粒子組成物に関するものである。またその組成物を用いて塗布体を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】天然黒鉛は、原鉱石を粗砕、中砕してから、物理的または化学的な精練を行って純度を上げ、さらに目的粒度にまで粉砕を行うのが通常である。

【0003】天然黒鉛の目的粒度にまでの粉砕に関し、「最新粉粒体プロセス技術集成(プロセス編)」、株式会社産業技術センター発行、昭和49年3月15日第一版第1刷発行の「25. 黒鉛」の章の275頁には、

「摩擦粉砕型によるものは粒子が扁平になりやすく、流体エネルギー型の粉砕では粒子同士の摩擦がふえるためか、角のとれた丸味のある形状のものが得られる。衝撃摩擦型の粉砕では、粉砕はよく進むが 1μ 以下の微粉末になると付着しやすく凝集体を形成し、かさ比重などが低下するため、見掛上、粗く感ずる場合もある。」との説明があり、その274～275頁の図25. 3には粉砕による粒子の形態変化の写真が掲載されている。

【0004】本出願人の出願にかかる特開平8-213020号公報および特開平8-298117号公報には、鱗片状天然黒鉛をジェットミル粉砕することにつき開示があり、実施例では、ホンカワミクロン製ミクロン

ジェットやアルピネ製カウンタージェットミルを用いて粉砕を行っている。これらの公報には、鱗片状天然黒鉛は、ボールミルなどの通常の磨砕方式では圧潰してつぶれたような状態で破砕されるのに対し、ジェットミル粉砕によれば鱗片状のままシャープに細断されるとの説明がある。

【0005】鱗片状天然黒鉛は、二次電池の電極材料、殊にリチウム二次電池用負極材料として用いることができる。鱗片状天然黒鉛をこの用途に用いるときは、鱗片状天然黒鉛を溶媒およびバインダーと混合してスラリー化し、対象物に塗布することが多い。この場合、鱗片状天然黒鉛が文字通り鱗片状(板状)の形状を有することから、溶媒およびバインダーとの混合時の流動性が悪く、所定の粘性を得るためには大量の溶媒の使用が必要となり、所定厚みの塗布層を形成できないことがある。そこで流動性を改善するために、従来は、粒子径が数 μm になるまで粉砕する方法、各種の界面活性剤を添加して流動性を確保する方法、長時間強攪拌する方法などがとられていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記の「最新粉粒体プロセス技術集成(プロセス編)」には、流体エネルギー型の粉砕により角のとれた丸味のある形状のものが得られるとあるものの、それは、粉砕の範疇の中で天然黒鉛粒子の角が取れることを意味し、球のようにすることを意味しているわけではない。

【0007】上記の特開平8-213020号公報および特開平8-298117号公報の記載も、やはり粉砕の範疇の中で、鱗片状天然黒鉛をその鱗片形状を失わないで粉砕することを意図している。

【0008】そして鱗片状天然黒鉛を二次電池の電極材料として用いる場合、流動性を確保するために天然黒鉛を微細に粉砕する方法は、黒鉛が滑りやすいために $5\mu m$ 以下にすることは実際には容易ではなく、またそれ以上の大きさでは流動性の改善効果が小さい。そして用途によっては粒子径を過度に小さくすることが制限されることがあるが、そのような場合には対処しえないことになる。界面活性剤の添加は、流動性の改善に効果があるものの、界面活性剤の選定とその混合量のバランスが難しく、たえず最適状態を保持することが困難であることが多い。また用途によっては界面活性剤の添加が制限されるので、そのような用途には不適當となる。長時間強攪拌することで流動性を改善する方法は、時間と労力を要するので工業的に不利となることを免かれず、また長時間の強攪拌によっても必要な流動性が得られないことが多い。

【0009】上述のように、鱗片状天然黒鉛粒子を粉砕することは知られているが、原料である鱗片状天然黒鉛粒子を球形に近づくように改質加工することにより球形化粒子とすることは、未だ知られていないものと信じら

れる。

【0010】さて、本出願人においては、鱗片状天然黒鉛粒子を円形度0.86以上にまで球形化した鱗片状天然黒鉛改質粒子およびその製造法を見出し、すでに特願平10-68532号として特許出願すると共に、その出願に基いて外国出願も行っている。

【0011】しかしながら、その球形化した鱗片状天然黒鉛改質粒子をバインダーおよび媒体（溶媒）と混合してスラリー化して銅箔などの対象物に塗布する場合、塗布直後に粘度が低くなり、垂れや撥き（はじき）を生ずることがあった。そこでこのようなトラブルを避けるべくスラリーの粘度を上げると、そのスラリーがダイラント流体であるため塗布の円滑性が損なわれる傾向があった。また、そのスラリーを銅箔に塗布、乾燥、プレスして二次電池の負極として用いるとき、大きな放電電流値における放電容量に限界があるという課題をはらんでいることが判明した。

【0012】本発明は、このような背景下において、鱗片状天然黒鉛を球形化した粒子を用いた系において、そのスラリーの対象物に対する塗布性を顕著に改良することができ、またそのスラリーから二次電池の負極を作製したとき、大きな放電電流値における放電容量を高めることのできる黒鉛粒子組成物を提供すること、およびその黒鉛粒子組成物を用いて塗布体を製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の黒鉛粒子組成物は、鱗片状天然黒鉛粒子を球形に近づくように改質した円形度が0.86以上の球形化粒子(A)と、鱗片状天然黒鉛粒子の円形度が0.86未満である非ないし低球形化粒子(B)とからなるものである。

【0014】本発明の塗布体の製造法は、上記の黒鉛粒子組成物をスラリー状態で対象物(O)に塗布することを特徴とするものである。

【0015】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。

【0016】〈球形化粒子(A)〉球形化粒子(A)は、鱗片状天然黒鉛粒子を球形に近づくように改質した円形度が0.86以上の粒子である。

【0017】この球形化粒子(A)は、(1)円形度が0.86以上であること、(2)破断面の顕微鏡観察では、黒鉛切片が種々の方向に向かうキャベツ状の外観を有していること、および、(3)配向のランダム性の指標となるX線回折法による002面（黒鉛層と水平な面）と110面（黒鉛層に垂直な面）のピーク強度比 I_{h110}/I_{h002} が0.0050以上であること、の要件を全て満たしているものであることが特に望ましい。なお、(1)の円形度、(3)のピーク強度比 I_{h110}/I_{h002} の測定法については、後述の実施例の個所で説明しかつ定義する。

【0018】(1)の円形度に関し、球形化粒子(A)はこ

の円形度が0.86以上、好ましくは0.88以上である。ちなみに、市場で入手できる鱗片状天然黒鉛粒子の円形度はたとえば0.84程度である。円形度は粒子を二次元平面に投影したときの指標であるので、原料の鱗片状天然黒鉛粒子と本発明における球形化粒子(A)とは数値的には接近しているように見えるが、円形度が上がるとその数値から予想される以上に実際にはかなり球形化が進んでいる。

【0019】(2)の破断面の外観は、次の(3)の配向指標にも関係しているが、球形化粒子(A)の特徴を外観の上から表わしている。原料の段階での鱗片状天然黒鉛粒子は、顕微鏡観察で黒鉛切片がほぼ同一方向にのみ層状になっていることが確認されるが、球形化粒子(A)にあつては、黒鉛切片が種々の方向に向かつており、キャベツ状の外観を有している。この外観から、球形化粒子(A)にあつては、鱗片状天然黒鉛の層状構造を含みながらも、その構造がキメラ状に改質されたものであることがわかる。

【0020】(3)の配向指標に関し、球形化粒子(A)は、配向のランダム性の指標となるX線回折（反射法）による002面（黒鉛層と水平な面）と110面（黒鉛層に垂直な面）のピーク強度比 I_{h110}/I_{h002} が、0.0050以上、好ましくは0.0080以上、さらに好ましくは0.0100以上である。ちなみに、市場で入手できる鱗片状天然黒鉛粒子のピーク強度比 I_{h110}/I_{h002} は0.0015~0.0018程度かその前後であり、球形化粒子(A)のそれと比較すると顕著に小さく、配向のランダム性が極端に小さい。

【0021】〈球形化粒子(A)の製造法〉上述の(1)の要件、(好ましくは上述の(1)、(2)および(3)の全ての要件)を満たしている球形化粒子(A)は、好適には、以下に述べる方法により工業的に製造することができる。

【0022】すなわち、この球形化粒子(A)は、ジェット気流同士が衝突する衝突域と流動域とを有する槽(11)を用い、フィーダー(12)から槽(11)内に鱗片状天然黒鉛粒子を仕込むと共に、槽(11)の下部側に設けた対向ノズル(13)からジェット気流を吹き込むことにより、槽(11)内の下部側の衝突域では粒子同士を衝突させ、槽(11)内の上部側の流動域では粒子を循環流動させ、一方分級限界以下の微粉は槽(11)の上部に設けた分級機(14)により槽外に排出させること、および上記の操作をバッチで行うことにより製造することができる。

【0023】原料である黒鉛粒子としては、結晶性の高い鱗片状天然黒鉛粒子を用いる。この鱗片状天然黒鉛は、通常85%から99%を上まわる程度の純度で入手できるので、もし必要なら、適当な手段でさらに純度を高めておくことができる。

【0024】原料として仕込む鱗片状天然黒鉛の粒度は、用途によっても異なるので一概には決められないが、二次電池の電極材料の場合には、平均粒径で1~100 μm 程度、殊に5~60 μm 程度とすることが多

い。

【0025】原料である鱗片状天然黒鉛粒子の改質のための装置としては、ジェット気流同士が衝突する衝突域と流動域とを有する槽(11)を用いる。この槽(11)としては、たとえば、市場にある流動層式カウンタージェットミルを転用したり、それを本発明の目的に改良したりしたものを用いることができる。

【0026】槽(1)のフィーダー(12)からは、槽(11)内に鱗片状天然黒鉛粒子を仕込む。フィーダー(12)は、ホッパー式として槽(11)の適当個所に設置することが好ましく、その場合にはフィーダー(12)を改質粒子の取出口として利用することができる。またフィーダー(12)は、スクリュ式として槽(11)の下部に設けることもできる。槽(11)内への鱗片状天然黒鉛粒子の仕込み量は、槽(11)の有効スペースを考慮して決定されるが、それほど厳密性は要求されない。ただし、仕込み量が極端に少ないときは粒子の流動が円滑に行われず、仕込み量が極端に多いときは粒子の破砕が過多となって目的性状の改質粒子が得られがなくなる。

【0027】槽(11)の下部側には槽壁を貫通して対向ノズル(13)を設け、対向ノズル(13)からジェット気流を吹き込むことにより、槽(11)内の下部側の衝突域では気流に入った粒子同士を衝突させる。この対向ノズル(13)は、複数個、殊に3個を配することが好ましい。対向ノズル(13)から吹き込むジェット気流の速度、吹き込みガス量、槽圧などは、円滑な衝突と流動が達成できるように設定され、操作時間を適宜に設定することにより所望の程度の球形化が図られるようにする。

【0028】槽(11)内の下部側の衝突域では粒子同士の衝突が起こるが、槽(11)内の上部側の流動域では粒子の循環流動が起こる。定常状態においては、粒子は概ね、槽(11)の中心部で吹き上がり、槽(11)の壁際に沿って舞い降りる。

【0029】槽(11)の上部には分級機(14)を設け、分級限界以下の微粉を槽外に排出させる。分級機(14)は、高速回転分級機を用いるのが通常である。このときの排出量は、原料として用いる鱗片状天然黒鉛粒子の粒度によって異なる。

【0030】上記の操作はバッチで行うことが重要である。通常のジェットミル粉碎のように操作を連続で行い、原料粒子を連続的に供給し、槽の上部から粉碎後の粒子を連続的に取り出したのでは、目的とする球形化粒子(A)を得ることができない。

【0031】上記の操作を、条件を調節して行うことにより、衝突による粒子同士の凝集・付着・圧着・成長等による改質、角がとれる磨砕などが起こり、その結果として、粒度分布の変化、配向の変化などをもたらし、先に述べた(1)、(2)および(3)の条件を満足する球形化粒子(A)を得ることができる。

【0032】この球形化粒子(A)の好ましい粒度は、平

均粒径で $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 、殊に $10 \sim 30 \mu\text{m}$ である。粒径を極端に小さくすることは实际的でなく、粒径が極端に大きいときはスラリーとしたときの粘度が下がりすぎる。

【0033】〈非ないし低球形化粒子(B)〉非ないし低球形化粒子(B)は、鱗片状天然黒鉛粒子の円形度が0.86未満、通常は0.85以下の粒子である。このような粒子としては、上記の球形化粒子(A)の製造のために原料として用いた鱗片状天然黒鉛粒子や、球形化粒子(A)を得るときに不十分な改質を行って得た粒子などが用いられる。

【0034】この非ないし低球形化粒子(B)の好ましい粒度は、平均粒径で $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、殊に $2 \sim 25 \mu\text{m}$ である。粒径を極端に小さくすることは实际的でなく、粒径が極端に大きいときはスラリーとしたときの粘度が下がりすぎる。

【0035】〈黒鉛粒子組成物〉本発明の黒鉛粒子組成物は、上述の球形化粒子(A)と非ないし低球形化粒子(B)とからなるが、その配合割合は、通常は重量比で $99.9:0.1 \sim 55:45$ に設定される。好ましい範囲は $99.5:0.5 \sim 55:45$ 、特に好ましい範囲は $99:1 \sim 60:40$ 、さらに好ましい範囲は $95:5 \sim 70:30$ である。非ないし低球形化粒子(B)の配合割合が極端に少ないときにはスラリーとしたときの塗布性の改良効果が不足し、一方余りに多いときには粘度が高くなりすぎて塗布性が損なわれる傾向がある。

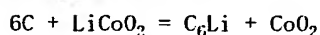
【0036】この黒鉛粒子組成物は、球形化粒子(A)、非ないし低球形化粒子(B)、バインダー(C)および媒体(D)よりなるスラリーの状態にある態様が重要である。

【0037】ここでバインダー(C)としては、媒体(D)が水であるときは、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、アルギン酸、ゼラチン、カゼイン、アルブミン、アラビアゴム、トラガントゴム等の天然物系水溶性高分子、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸ソーダ等の合成系水溶性高分子、ポリエステル系、ポリウレタン系等の水分散性高分子などが用いられる。媒体(D)が有機溶剤(一例をあげればN-メチルピロリドン)であるときは、バインダー(C)としては、有機溶剤可溶性の高分子(一例をあげればポリフッ化ビニリデン)が用いられる。

【0038】本発明の黒鉛粒子組成物は、主として、非水系二次電池の電極材料、殊にリチウム二次電池用の負極材料として好適に用いることができる。リチウム二次電池用負極材料のほか、ポリマー電池(ペーパー電池)などの電極材料としても用いることができる。このような電極材料に限らず、導電性塗料、ブレーキディスク用摺動材、電気粘性流体の構成粒子をはじめとする種々の用途にも使うことができる。

【0039】リチウム二次電池における正極材料としては MnO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFeO_2 などが用いられ、電解液としては、エチレンカーボネートなどの有機溶媒や、該有機溶媒とジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシメタン、エトキシメトキシエタンなどの低沸点溶媒との混合溶媒に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 などの電解液溶質を溶解した溶液が用いられる。

【0040】リチウム二次電池の場合の充放電反応は下式の通りであり（左辺から右辺への反応が充電反応、右片から左辺への反応が放電反応）、リチウムイオンが正極と負極の間を行き来する。



【0041】〈塗布体の製造法〉上記の黒鉛粒子組成物は、スラリー状態で対象物(0)に塗布することができる。対象物(0)の種類に限定はないが、二次電池の電極材料、殊にリチウム二次電池用の負極材料として使用するとき、対象物(0)は導電体、特に銅箔とすることが多い。

【0042】〈作用〉本発明においては、鱗片状天然黒鉛粒子を球形に近づくように改質した円形度が0.86以上の球形化粒子(A)を用い、かつその球形化粒子(A)を鱗片状天然黒鉛粒子の円形度が0.86未満である非ないし低球形化粒子(B)と混合して用いるという工夫を講じているため、その混合物をスラリーの状態に対象物(0)に塗布するときスラリーがニュートン流体に変化して、ズリ速度（塗布速度）が小さいところで降伏値を持ち粘度が高くなるので垂れや攪きがなくなり、またズリ速度を上げて粘度は変化せず、従って対象物に対する塗布性を顕著に改良することができ、目的とする塗布体を円滑に製造することができる。

【0043】またそのようにして得た塗布体がたとえば二次電池の電極である場合、球形化粒子(A)を主たる素材として用いているので、その性能がすぐれており、たとえば大きな放電電流値における放電容量を高めることができる。

【0044】

【実施例】次に実施例をあげて本発明をさらに説明する。

【0045】〔球形化粒子(A)の準備〕

〈製造装置〉図1は球形化粒子(A)の製造装置の模式図である。この試験装置は円筒状の槽(11)からなり（寸法は図1に付記してある）、槽(11)の下部側には3個の対向ノズル(13)（ノズル内径 6.3mm）を中心を向くように対向配置してあり（図1にはそのうちの1個のみを示してある）、槽(11)の頂部には分級機(14)の一例としての高速回転分級機を配置してある。フィーダー(12)は槽(11)の側壁に設けてあり、槽(11)の底部には吹き上げノズル(15)を設けてある。

【0046】〈改質操作〉中国産の鱗片状天然黒鉛（粒度：100メッシュ90%以上通過）をカウンター式ジェットミルにて平均粒径が20 μm になるまで粉碎し、原料粒子(B-1)として用いた。同様に、平均粒径が30 μm になるまで粉碎して原料粒子(B-2)として用い、また平均粒径が5 μm になるまで粉碎して原料粒子(B-3)として用いた。このうち20 μm 、30 μm の原料粒子(B-1)、(B-2)については、それぞれこれをフィーダー(12)から槽(11)に所定量仕込むと共に、3個の対向ノズル(13)のそれぞれから空気を吹き込み、所定時間かけて粒子の改質加工を行った後、吹き上げノズル(15)から空気を送り込んで槽(11)の改質粒子をフィーダー(12)から取り出し、目的とする球形化粒子(A)を得た。このとき改質操作条件を変えて、原料粒子(B-1)からは平均粒径が17 μm の球形化粒子(A-1)と平均粒径が10 μm の球形化粒子(A-2)とを得、原料粒子(B-2)からは平均粒径が25 μm の球形化粒子(A-3)と平均粒径が20 μm の球形化粒子(A-4)とを得た。そして後述のように、原料粒子(B-3)は比較例1と実施例1～2の評価に、球形化粒子(A-4)は参考例1と実施例1～2の評価に、それぞれ用いた。

【0047】〈球形化粒子(A)の破断面図と原料粒子の外観図〉図2は、球形化粒子（改質粒子）(A)の破断面図

（上記で得られた球形化粒子(A-4)をエポキシ樹脂で固定し、液体窒素で冷凍固化後、破断したときの破断面を示した倍率5000倍の顕微鏡写真の複写図）である。図2から、球形化粒子(A)にあっては、黒鉛切片が種々の方向に向かったキャベツ状の外観を有していて、鱗片状天然黒鉛の層状構造を含みながらも、その構造がキメラ状に改質されていることがわかる。図はあげていないが、球形化粒子(A-1)、(A-2)、(A-3)も同様の構造を有する。

【0048】一方、図3は、原料として用いた鱗片状天然黒鉛粒子の外観図（原料粒子(B-1)の倍率2000倍の顕微鏡写真の複写図）である。図3から、原料の鱗片状天然黒鉛粒子にあっては、黒鉛切片が単にほぼ同一方向にのみ層状になっていることがわかる。図はあげていないが、原料粒子(B-2)、(B-3)も同様の構造を有する。

【0049】〈球形化粒子(A)の円形度〉上記で得た球形化粒子(A)および原料粒子(B)として用いた鱗片状天然黒鉛粒子の円形度を、粒子を写真撮影して、5 μm 以上の径を持つ粒子について、

円形度＝（相当円の周囲長）／（粒子投影像の周囲長）により求めたところ、原料粒子(B)は粒径にかかわらず円形度が0.84であったのに対し、球形化粒子(A)の円形度は0.88～0.91に増大していた。ここで相当円とは、撮像した粒子像と同じ投影面積を持つ円である。粒子投影像の周囲長とは、2値化された粒子像のエッジ点を結んで得られる輪郭線の長さである。図4は粒子の円形度の求め方を示した説明図であり、黒の円の周長が相当円の

周囲長、白の折線でできた多角形の周長が粒子投影像の周囲長である。

【0050】〈球形化粒子(A)の配向性〉配向のランダム性の指標となるX線回折法による002面(黒鉛層と水平な面)と110面(黒鉛層に垂直な面)のピーク強度比 I_{h110}/I_{h002} は、予備的な試験で、走査速度、回転速度についての影響は小さいことを見い出していたので、次の条件にて測定した。

【0051】・装置：理学株式会社製の「RINT2000」

- ・セル：内径 2.4cm、高さ 0.315cm
- ・セルへの試料の充填：粉体を2g計量し、半径 1.2cmの金型に入れ、負荷500kgで厚みが0.315cmになるまでプレスする。
- ・試料密度： $2.0\text{g}/[(1.2)^2\text{cm}^2 \times \pi \times 0.315\text{cm}] = 1.40\text{g}/\text{cm}^3$ (電池試験の電極密度と同じ)
- ・測定角度： $3 \sim 90^\circ$
- ・走査速度： $9^\circ/\text{min}$
- ・回転数：60rpm
- ・データ処理：積分強度計算、平滑化点数9点、自動バックグラウンド除去、002面ピーク(26.5°)、110面

ピーク(77.5°)のピーク面積から、次の式により算出した。

ピーク強度比 $I_{h110}/I_{h002} = (\text{net Int (002)面})/(\text{net Int (110)面})$

【0052】その結果、原料粒子(B)として用いた鱗片状天然黒鉛粒子のピーク強度比は0.0015、0.0018、0.0018であったのに対し、球形化粒子(A)のピーク強度比は0.0072～0.0150と顕著に数値が大きくなっており、配向のランダム性が進んでいることがわかった。

【0053】〈条件および結果のまとめ〉条件および結果を下記の表1にまとめて示す。先に述べたように、球形化粒子(A)のうち(A-1)と(A-2)とは、原料粒子(B)のうち(B-1)を用いて改質操作を行ったもの、球形化粒子(A)のうち(A-3)と(A-4)とは、原料粒子(B)のうち(B-2)を用いて改質操作を行ったものである。嵩密度は、容積100ccのメスシリンダーに30～50gの粒子を入れ、軽くシリンダー壁を叩いてから体積を測定することにより求めたものである。

【0054】

【表1】

	原料粒子(B)			球形化粒子(A)			
	B-1	B-2	B-3	A-1	A-2	A-3	A-4
原料仕込み量(kg)	-	-	-	1	3	1	8
空気圧(kg/cm ²)	-	-	-	1	1	1	1
空気量(m ³ /min)	-	-	-	2.2	2.2	2.2	2.2
操作時間(min)	-	-	-	5	50	15	30
平均粒径(μm)	20	30	5	17	10	25	20
円形度(-)	0.84	0.84	0.84	0.88	0.90	0.91	0.91
嵩密度(g/cc)	0.3	0.5	0.2	0.6	0.8	0.7	0.8
ピーク強度比	0.0015	0.0018	0.0018	0.0087	0.0150	0.0072	0.0110

【0055】〔実施例1～2、参考例1、比較例1〕

実施例1

上記の球形化粒子(A)のうち平均粒径 $20\mu\text{m}$ の粒子(A-4)と、非ないし低球形化粒子(B)の一例としての平均粒径 $5\mu\text{m}$ の鱗片状天然黒鉛粒子(B-3)との重量比で90:10の混合物を、CMC(カルボキシメチルセルローズNa塩)の1重量%濃度の水溶液に固形分が45重量%になるように添加して、3000rpmで60分間攪拌混合してスラリー化し、対象物(0)の一例としての銅箔上にドクターブレードを用いて塗布、乾燥した。ズリ速度が $5/s \sim 50/s$ の範囲における粘度 η は、ほぼ $0.40 \times 10^3\text{cp}$ で一定していてニュートン流体の傾向を示し、このときのスラリーの塗布性は円滑であった。

【0056】実施例2

上記の球形化粒子(A)のうち平均粒径 $20\mu\text{m}$ の粒子(A-4)と、非ないし低球形化粒子(B)の一例としての平均粒径 $5\mu\text{m}$ の鱗片状天然黒鉛粒子(B-3)との重量比で80:20の混合物を、CMCの1重量%濃度の水溶液に

固形分が45重量%になるように添加し、3000rpmで攪拌混合してスラリー化し、対象物(0)の一例としての銅箔上にドクターブレードを用いて塗布し、乾燥した。ズリ速度が $5/s \sim 50/s$ の範囲における粘度 η は、ほぼ $0.33 \times 10^3\text{cp}$ で一定していてニュートン流体の傾向を示し、このときのスラリーの塗布性は円滑であった。

【0057】参考例1

上記の球形化粒子(A)のうち平均粒径 $20\mu\text{m}$ の粒子(A-4)のみを、CMCの1重量%濃度の水溶液に固形分が45重量%になるように添加し、3000rpmで攪拌混合してスラリー化し、対象物(0)の一例としての銅箔上にドクターブレードを用いて塗布し、乾燥した。ズリ速度が $5/s \sim 50/s$ の範囲における粘度 η は、ズリ速度が上がるにつれて $0.35 \times 10^3\text{cp} \rightarrow 0.67 \times 10^3\text{cp}$ と上昇していてダイラタント流体の傾向を示し、このときには銅箔がスラリーを撥く傾向があり、塗布性は円滑ではなかった。

【0058】比較例1

非ないし低球形化粒子(B)の一例としての平均粒径 $5\mu\text{m}$ の鱗片状天然黒鉛粒子(B-3)のみを、CMCの1重量%濃度の水溶液に固形分が35重量%になるように添加し、3000rpmで攪拌混合してスラリー化し、対象物(0)の一例としての銅箔上にドクターブレードを用いて塗布し、乾燥した。ズリ速度が $5/s \sim 50/s$ の範囲における粘度 η は、ズリ速度が上がるにつれて $0.4 \times 10^3 \text{cp} \rightarrow 0.1 \times 10^3 \text{cp}$ と減少していたが、このときのスラリーの塗布性は円滑であった。ただし、これは濃度を35重量%にとどめたからであり、濃度がそれ以上に高くなると粘度が急激に上昇して円滑な塗布が困難になる。たとえば、固形分を45重量%にしたところ、粘度が高くなりすぎて塗布そのものができなかった。

【0059】〔電池試験、充放電性能〕実施例1～2、参考例1および比較例1において、銅箔に対するスラリーの塗布、乾燥後、塗布膜の厚みが $70\mu\text{m}$ になるようにプレスを行って、粒子密度を 1.4g/cc に調整し、試験極を作製した。リチウム箔をステンレス板に圧着したものを対極とし、2極式セルとした。組み立ては、水分値20ppm以下に調整したドライボックス内で行い、電解液としては $1\text{M-LiPF}_6 / (\text{EC}+\text{DEC}(1:1))$ 、すなわちエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの容積比で1:1の混合溶媒に LiPF_6 を1Mの割合で溶解したものをを用いた。

【0060】充放電試験は、放電電流 0.05C ($0.2\text{mA}/\text{cm}^2$)、 1.0C ($3.7\text{mA}/\text{cm}^2$)、 2.0C ($8.0\text{mA}/\text{cm}^2$)の条件で行った。充電はいずれも $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ で行った。充放電性能試験の結果を後の表2に示す。表2中、放電容量比率(%)は、各放電電流における放電容量(mAh/g)を測定し、 $100 \times (1.0\text{C} \text{ または } 2.0\text{C} \text{ の放電容量}) / (0.05\text{C} \text{ の放電容量})$ により求めたものである。

【0061】表2から、実施例1～2においては大きな放電電流値2Cでの放電容量の低下が小さくなっている

こと、すなわち、高負荷、高容量電池用の負極材に好適であることがわかる。

【0062】

【表2】

	重量比		初期効率 (%)	放電容量比率 (%)	
	(A) : (B)			1C	2C
参考例1	100 : 0	0	92.9	97.4	57.7
比較例1	0 : 100	100	84.0	91.7	38.5
実施例1	90 : 10	10	92.7	95.5	63.8
実施例2	80 : 20	20	91.3	95.9	61.7

注。(A)は(A-4)、(B)は(B-3)を使用。

【0063】

【発明の効果】作用の項で述べたように、本発明によれば、鱗片状天然黒鉛を球形化した粒子を用いた系において、そのスラリーの対象物に対する塗布性を顕著に改良することができ、またそのスラリーから二次電池の負極を作製したとき、大きな放電電流値における放電容量を高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】球形化粒子(A)の製造装置の模式図である。

【図2】図2は、球形化粒子(改質粒子)(A)の破断面図(球形化粒子(A-4)をエポキシ樹脂で固定し、液体窒素で冷凍固化後、破断したときの破断面を示した倍率5000倍の顕微鏡写真の複写図)である。

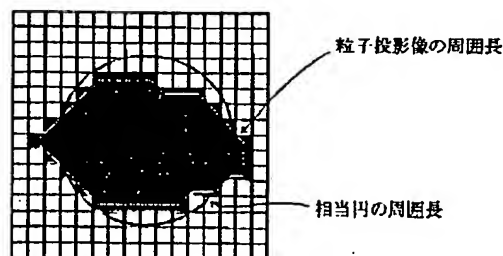
【図3】原料として用いた鱗片状天然黒鉛粒子の外観図(原料粒子(B-1)の倍率2000倍の顕微鏡写真の複写図)である。

【図4】粒子の円形度の求め方を示した説明図である。

【符号の説明】

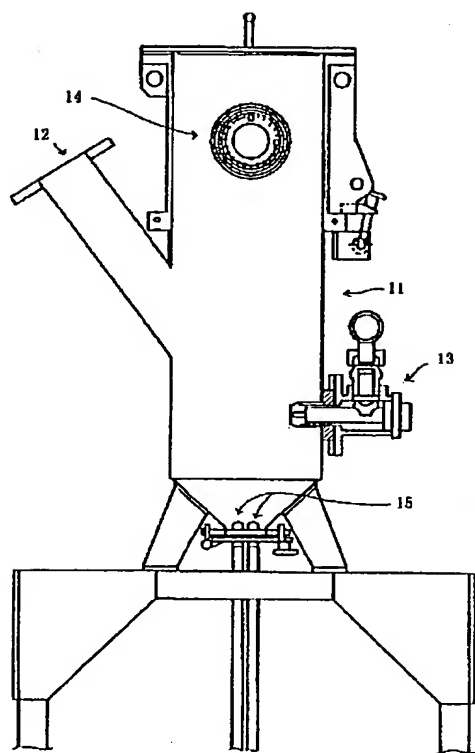
- (11)…槽、
- (12)…フィーダー、
- (13)…対向ノズル、
- (14)…分級機、
- (15)…吹き上げノズル

【図4】

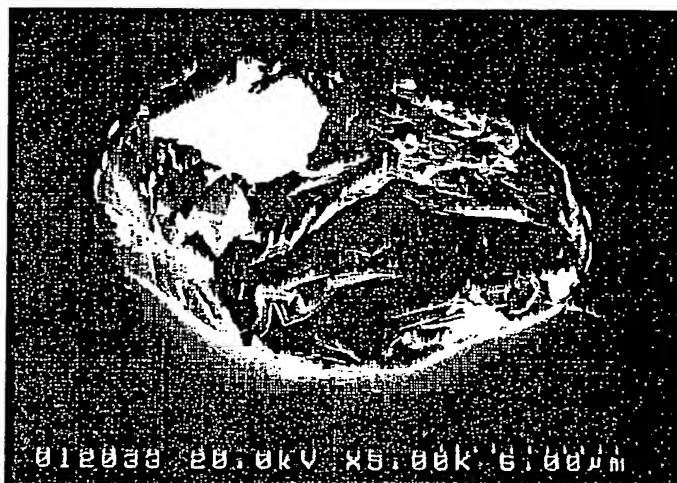


$$\text{円形度} = \frac{\text{相当円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$$

【図1】



【図2】



【図3】



10 μ m